

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-321541

(P 2 0 0 3 - 3 2 1 5 4 1 A)

(43) 公開日 平成15年11月14日 (2003. 11. 14)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C08G 65/30		C08G 65/30	4J005
65/04		65/04	5H029
65/26		65/26	
// H01M 10/40		H01M 10/40	B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願2002-127433 (P 2002-127433)

(22) 出願日 平成14年4月26日 (2002. 4. 26)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 大西 秀典

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 日

本ゼオン株式会社内

(72) 発明者 西尾 英之

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 日

本ゼオン株式会社内

F ターム (参考) 4J005 AA04 AA11 BC00

5H029 AJ14 AM16 CJ11 CJ12 CJ28

DJ09 EJ12 HJ01

(54) 【発明の名称】 ポリエーテル重合体、その製造方法、および高分子固体電解質

(57) 【要約】

【課題】 水分および架橋物が少なく、固体電解質に好適に用いることができるポリエーテル重合体、および該重合体を安定して製造する方法を提供する。

【解決手段】 オキシラン単量体を開環重合し、次いで重合反応を停止した後に、溶媒を除去するポリエーテル重合体の製造方法であって、前記重合反応停止以降の工程において、重合体が接触する系中の水分を生成した重合体に対し0.04重量%以下に制御する。こうして得られたポリエーテル重合体は水分含有量が0.04重量%以下であり、かつトルエン不溶分が5重量%以下である。このポリエーテル重合体は固体電解質用として好適に用いることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水分含有量が 0. 0 4 重量%以下であり、かつトルエン不溶分が 5 重量%以下であるポリエーテル重合体。

【請求項 2】 オキシラン単量体を開環重合し、次いで重合反応を停止した後に、溶媒を除去するポリエーテル重合体の製造方法であって、前記重合反応停止以降の工程において、重合体が接触する系中の水分を生成した重合体に対し 0. 0 4 重量%以下に制御することを特徴とするポリエーテル重合体の製造方法。

【請求項 3】 重合反応停止以降の工程を乾燥窒素雰囲気下に行う請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 オキシラン単量体が、0. 1 ~ 2 0 モル%の、架橋性官能基を有するオキシラン単量体を含むものである請求項 2 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】 アルコールを重合反応停止剤として用いる請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】 水分含有量が 0. 0 4 重量%以下であり、かつトルエン不溶分が 5 重量%以下であるポリエーテル重合体と、該重合体に可溶の電解質塩化合物とを含有することを特徴とする高分子固体電解質。

【発明の詳細な説明】**【0 0 0 1】**

【発明の属する技術分野】本発明は、水分およびトルエン不溶分が少なく、特にイオン伝導性材料として好適なポリエーテル重合体、その製造方法、および該ポリエーテル重合体を用いた高分子固体電解質に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】ポリエーテル重合体はイオン伝導性を有し、OA 機器用ゴムロールや樹脂の帯電防止剤として利用されている。さらに近年では、高分子固体電解質としての利用についても検討が進められている。高分子固体電解質は加工性、柔軟性に優れることから電池形状の自由度が高く、さらには電解液を含まないことから安全性にも優れ、その開発が期待されているが、イオン伝導性については更なる改善が求められている。

【0 0 0 3】従来、ポリエーテル重合体は、溶液重合法または溶媒スラリー重合法などにより、所定の重合触媒を用いてオキシラン基を含有する単量体を重合して製造されている。重合触媒としては、有機アルミニウム化合物、有機亜鉛化合物、有機スズ化合物などの有機金属化合物が用いられる。

【0 0 0 4】ところで、ポリエーテル重合体を固体電解質として使用する場合は、架橋可能な反応性官能基を有するポリエーテル重合体をフィルムに成形し、次いでこのフィルムを有機過氧化物などのラジカル開始剤や、活性放射線などにより架橋して使用するのが通常である。しかしながら、この架橋可能な反応性官能基を有する重合体を製造する際に、架橋可能なモノマーを使用するので製造時に架橋物を生成しやすい。このような架橋物を

多く含む重合体を用いると、加工性やフィルムの均一性が損なわれるため電池性能や安全性の低下の原因となっていた。

【0 0 0 5】例えば、トリイソブチルアルミニウムにジアザビスクロウンデセンの有機酸塩とリン酸を反応させた触媒（特公昭 5 6 - 5 1 1 7 1 号公報）を用いると、重合時の架橋を比較的抑制することができる。また、本発明者らは、活性水素を有しないルイス塩基性物質を共存させることで重合時の架橋をさらに抑制できることを見出した（特願 2 0 0 1 - 3 4 1 1 5 5 号）。しかしながら、回収した重合体中の架橋物の量はばらつく場合があり、架橋物の少ないポリエーテル系重合体をより安定して製造する方法が求められていた。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】かかる実情に鑑み、本発明の目的は、架橋物の生成の少ないポリエーテル重合体を安定して製造する方法を提供することである。また、本発明の目的は、架橋物が少なく、固体電解質に好適に用いることができるポリエーテル重合体を提供することである。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記目的を達成すべく鋭意検討した結果、重合反応停止以降の工程において重合体が水分と接触しないように制御すると架橋物の生成を抑制できることを見いだした。また、ポリエーテル重合体に含まれる水分が少ないと電気的安定性に優れた電解質が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0 0 0 8】かくして本発明の第 1 によれば、水分含有量が 0. 0 4 重量%以下であり、かつトルエン不溶分が 5 重量%以下であるポリエーテル重合体が提供される。また本発明の第 2 によれば、オキシラン単量体を開環重合し、次いで重合反応を停止した後に、溶媒を除去するポリエーテル重合体の製造方法であって、前記重合反応停止以降の工程において、重合体が接触する系中の水分を生成した重合体に対し 0. 0 4 重量%以下に制御することを特徴とするポリエーテル重合体の製造方法が提供される。前記重合反応停止以降の工程は、乾燥窒素雰囲気下で行うことが好ましい。また前記オキシラン単量体としては、0. 1 ~ 2 0 モル%の、架橋性官能基を有するオキシラン単量体を含むものが好ましい。さらに重合反応停止剤としては、アルコールを用いることが好ましい。

【0 0 0 9】さらに本発明の第 3 によれば、水分含有量が 0. 0 4 重量%以下であり、かつトルエン不溶分が 5 重量%以下であるポリエーテル重合体と、該重合体に可溶の電解質塩化合物とを含有することを特徴とする高分子固体電解質が提供される。

【0 0 1 0】

【発明の実施の形態】本発明のポリエーテル重合体は、

水分含有量が0.04重量%以下であり、かつトルエン不溶分が5重量%以下である。水分含有量は、好ましくは0.03重量%以下、より好ましくは0.02重量%以下である。水分が多いと電極材料と反応するなどにより、固体電解質に用いた場合の電氣的安定性が低下する。

【0011】また、本発明のポリエーテル重合体のトルエン不溶分量は、好ましくは4重量%以下、より好ましくは3重量%以下である。本発明においてトルエン不溶分は、以下の方法により求められる値である。即ち、ポリエーテル重合体0.2gを100mlのトルエンに浸漬し、40℃で3時間振とうした後、150メッシュの金網で濾過し、金網上の残渣を乾燥して重量を測定する。この乾燥した残渣の重量の、元の重合体の重量に対する割合としてトルエン不溶分が算出できる。トルエン不溶分が少ないほど、ポリエーテル重合体中の架橋物が少ない。トルエン不溶分が過度に多いと成型加工性が劣り、キャスト法あるいは押し出し法等でフィルム化する場合フィルムの厚さを薄くできない。また、フィルム状の固体電解質とした際に表面平滑性が損なわれるため電極との密着性が劣り、電氣的安定性が低下したり、イオン伝導度が不均一になる場合がある。

【0012】本発明のポリエーテル重合体の重量平均分子量(Mw)は、通常1万~1,000万、好ましくは3万~500万、より好ましくは5万~200万である。Mwがこの範囲であると、高分子固体電解質とした時の成形性および機械的強度が良好である。Mwは、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)測定によるポリスチレン換算値として求めることができる。

【0013】本発明のポリエーテル重合体は、オキシラン単量体の開環重合体である。重合体中のオキシラン化合物単位の種類は限定されないが、高分子固体電解質に適用する場合は、エチレンオキシド単位70~99モル%およびこれと共重合可能なオキシラン単量体由来の単位30~1モル%を含有し、かつ架橋性官能基を有するオキシラン単量体単位含有量が15モル%以下のものが好ましい。

【0014】ポリエーテル重合体中のエチレンオキシド単体量は、より好ましくは75~97モル%、特に好ましくは80~95モル%である。エチレンオキシド単体量がこの範囲であると、電解質塩化合物の溶解性が良好で、かつ重合体が結晶化しにくいので、イオン伝導性が良好である。

【0015】ポリエーテル重合体中のエチレンオキシド単位以外のオキシラン単量体単体量は、通常1~30モル%、好ましくは2~20モル%、より好ましくは3~15モル%である。

【0016】ポリエーテル重合体中のエチレンオキシドと共重合可能な他のオキシラン単量体由来の単位は、そ

の内の少なくとも一部として、架橋性官能基を有するオキシラン単量体単位を含有することが好ましい。本発明において、架橋性官能基を有するオキシラン単量体(以下、架橋性オキシラン単量体という)とは、これを共重合したポリエーテル重合体において、加熱や活性放射線照射などにより架橋構造を形成し得る官能基を有するオキシラン単量体である。架橋性オキシラン単量体単体量は、通常0~15モル%、好ましくは1~13モル%、より好ましくは2~11モル%である。ポリエーテル重合体に架橋性オキシラン単量体単位を含有させると、電解質用組成物の架橋が容易になり、強度の高い電解質フィルムを容易に得ることができる。

【0017】架橋性オキシラン単量体としては、ハロゲン置換オキシラン単量体や、エチレン性不飽和エポキシドなどが挙げられる。ハロゲン置換オキシラン単量体としては、例えば、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、エピヨードヒドリン、エピフルオロヒドリン、β-メチルエピクロロヒドリンなどのエピハロヒドリンや、p-クロロスチレンオキシド、ジブromofenylグリシジルエーテルが挙げられる。また、エチレン性不飽和エポキシドとしては、例えば、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、o-アリルフェニルグリシジルエーテルなどのエチレン性不飽和グリシジルエーテル；ブタジエンモノエポキシド、クロロブレンモノエポキシド、4,5-エポキシ-2-ペンテン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5,9-シクロデカジエンなどのジエンまたはポリエンのモノエポキシド；3,4-エポキシ-1-ブテン、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,2-エポキシ-9-デセンなどのアルケニルエポキシド；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジルー4-ヘプテノエート、グリシジルソルベート、グリシジルリノレート、グリシジルー4-メチルー3-ペンテノエート、3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジレステル、4-メチルー3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジレステルなどエチレン性不飽和カルボン酸のグリシジレステル類；が挙げられる。

【0018】エチレンオキシドと共重合可能なオキシラン単量体として、非架橋性のオキシラン単量体を用いてもよい。具体的には、プロピレンオキシド、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシイソブタン、2,3-エポキシブタン、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシデカン、1,2-エポキシテトラデカン、1,2-エポキシヘキサデカン、1,2-エポキシオクタデカン、1,2-エポキシエイコサン、1,2-エポキシシクロペンタン、1,2-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシシクロデカンなどのアルキレンオキシド；シクロヘキセンオキシドなどの環式脂肪酸エポキシド；メチルグリシジルエ

10

20

30

40

50

ーテル、エチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテルなどのアルキルグリシジルエーテル；スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテルなどの非エチレン性不飽和エポキシドなどが挙げられる。これらは2種以上を併用してもよい。中でも、重合反応性の高いプロピレンオキシド、1, 2エポキシブタンが好ましい。

【0019】本発明のポリエーテル重合体は、以下に説明する本発明の製造方法により製造することができる。本発明の製造方法は、オキシラン単量体を開環重合し、次いで重合反応を停止した後に、溶媒を除去するポリエーテル重合体の製造方法であって、前記重合反応停止以降の工程において、重合体が接触する系中の水分を生成した重合体に対し0.04重量%以下、好ましくは0.03重量%以下、より好ましくは0.02重量%以下に制御することを特徴とする。

【0020】本発明において、重合体が接触する系中の水分とは、生成した重合体および未反応のオキシラン単量体、溶媒、重合停止剤ならびに必要により反応系に添加される老化防止剤等の各種添加剤に含まれる水分の全量を示し、大気など環境から混入する水分も含む。ポリエーテル重合体は親水性が高いため、停止以降の工程で重合体が接触する系中に含まれる水分が重合体に取り込まれて残存し、加熱や減圧などの通常の乾燥法では水分を十分に除去することができない。そのため、本発明の重合体を得るためには、停止以降の工程における水分量を0.04重量%以下とする必要がある。

【0021】本発明の製造方法においては、架橋物の生成が少ない条件で行う限り、重合方法は特に限定されない。即ち、上記のオキシラン単量体を溶液重合法または溶媒スラリー重合法などにより開環重合することによりポリエーテル重合体を得ることができる。本発明の製造方法は、単量体成分として架橋性オキシラン単量体を含む場合に適用するのが好ましく、架橋性オキシラン単量体としてエチレン性不飽和エポキシドを用いる場合に適用するのがより好ましい。本発明の製造方法によれば、従来の方法では重合停止反応以降の工程において架橋反応を起こす場合がある架橋性オキシラン単量体を用いても、架橋物の生成を抑制できる。

【0022】また、本発明の製造方法は、架橋性オキシラン単量体以外のオキシラン単量体として、エチレンオキシドを含む場合に好ましく適用される。エチレンオキシド単位の割合が多い重合体は吸湿性が大きいため、得られた重合体に水分が多く含まれる傾向がある。そのため架橋物を生成しやすいが、本発明の方法によればエチレンオキシドの使用割合が多い場合でも架橋物の生成を抑制できる。

【0023】本発明の製造方法では、通常、重合触媒を使用する。触媒としては、オキシラン基を含有する単量体を重合できるものであれば特に限定されない。例えば、有機アルミニウムに水とアセチルアセトンを反応さ

せた触媒（特公昭35-15797号公報）、トリイソブチルアルミニウムにリン酸とトリエチルアミンを反応させた触媒（特公昭46-27534号公報）、トリイソブチルアルミニウムにジアザビスクロウンデセンの有機酸塩とリン酸を反応させた触媒（特公昭56-51171号公報）などの有機アルミニウム化合物を含有する触媒；アルミニウムアルコキシドの部分加水分解物と有機亜鉛化合物とからなる触媒（特公昭43-2945号公報）、有機亜鉛化合物と多価アルコールからなる触媒（特公昭45-7751号公報）、ジアルキル亜鉛と水からなる触媒（特公昭36-3394号公報）などの有機亜鉛化合物を含有する触媒；有機スズ化合物とリン酸エステル化合物からなる触媒（特公昭46-41378号公報）などの有機スズ化合物を含有する触媒；水酸化カリウムやナトリウムメトキシドなどのアルカリ金属を含有する触媒；などが挙げられる。中でも、有機アルミニウム化合物を含有する触媒や有機スズ化合物を含有する触媒が好ましく、有機アルミニウム化合物を含有する触媒がより好ましく、トリイソブチルアルミニウムにリン酸とトリエチルアミンを反応させた触媒が特に好ましい。有機アルミニウム化合物を含有する触媒や有機スズ化合物を含有する触媒は、脱水剤としても機能するため、顕著に架橋物の生成を抑制できる。触媒の調製は公知の方法を採用することができる。例えば、n-ヘキサン、シクロヘキサン、トルエンなどの炭化水素類；ジエチルエーテルなどの鎖状エーテル類；またはこれらの混合物を使用して溶解または分散状態で各触媒成分を混合することにより調製できる。調製に際し、各成分の添加順序は特に限定されない。

【0024】重合反応においては、活性水素を有しないルイス塩基性物質を添加するのが好ましい。活性水素を有しないルイス塩基性物質を添加することにより、重合時の架橋物の生成をさらに抑制することができる。活性水素を有しないルイス塩基性物質の具体例としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物；フェニルイソシアネート等のイソシアネート化合物；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等のエステル化合物；カリウム-*tert*-アミルオキシド、カリウム-*tert*-ブチルオキシド等のアルカリ金属アルコキシド化合物；トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド；などが挙げられる。

【0025】これらの中でも、ニトリル化合物、環状エーテル化合物およびエステル化合物が好ましく、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチルがより好ましく、アセトニトリルが特に好ましい。これらのルイス塩基性物質はそれぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。ルイス塩基性物質の全単量体量に対する使用量は、通常、0.0

1~2.0重量%、好ましくは、0.05~1.0重量%、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0026】重合溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサンなどの鎖状飽和炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；などが用いられる。溶媒の使用量は特に限定されないが、単量体濃度が1~50重量%、さらには10~30重量%になるように用いることが好ましい。重合法としては、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、シクロペンタンなどの溶媒を用いて、溶媒スラリ

1 重合することが好ましい。
【0027】重合に用いる単量体および溶媒は、予め脱水処理をすることが好ましい。脱水処理方法は特に限定されないが、モレキュラーシーブ、シリカゲル、活性アルミナなどの吸着剤を用いて吸着処理する方法や、蒸留、共沸などにより水分を分離する方法が例示できる。重合に用いる単量体および溶媒中の水分の合計量は、単量体の全量に対して好ましくは0.04重量%以下、より好ましくは0.03重量%以下、さらに好ましくは0.02重量%以下である。

【0028】重合反応は、単独の反応器で触媒調製と重合を回分操作で行ってもよく、別の反応器で調製した触媒と単量体を重合反応器へ連続的に添加して連続重合を行ってもよい。また、別の反応器で調製した触媒を重合反応器に入れ、この重合反応器に単量体を添加して半回分式重合を行ってもよい。単量体の添加方法は一括または断続的に行ってもよい。重合温度は通常0~100℃、好ましくは50~90℃の範囲であり、重合圧力は通常0.1~2MPaの範囲で行われる。

【0029】本発明の製造方法は、重合に引き続き、反応混合物に重合反応停止剤を添加して重合反応を停止する工程（以下、停止工程と言う）、停止工程終了後、溶媒を除去してポリマー重合体を回収する工程（以下、回収工程と言う）を含み、これら停止以降の工程において、重合体が接触する系中の水分を生成した重合体に対し0.04重量%以下、好ましくは0.03重量%以下、より好ましくは0.02重量%以下に制御する。重合体が接触する系中の水分を上記の範囲に制御するためには、停止以降の工程で用いる添加剤や溶媒中の水分の総量を0.04重量%以下に制御すること、および停止以降の工程において環境から水分が混入しない条件下で操作を行うことが必要である。重合反応停止以降の工程において重合体が接触する系中に水分が存在すると架橋物の生成を促進するので、本発明の重合体を得るためには、停止以降の工程における水分量を0.04重量%以下とする必要がある。

【0030】停止工程で用いる重合反応停止剤（以下、停止剤と言う。）としては、アルコール類、アミン類、脂肪酸類などが挙げられる。中でも、使用量が少量で済み、かつ沸点が低く後述の回収工程において除去が容易

であるので、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1~3のアルコール類が好ましく、特にエタノールが好ましい。停止剤が重合体に残留すると、電極材料と反応するなどにより、電池性能が低下する場合がある。停止剤は、脱水処理をして用いることが好ましい。停止剤の水分含有量は、好ましくは1000ppm以下、より好ましくは700ppm以下、さらに好ましくは500ppm以下である。水分を多く含む停止剤を用いると、停止工程における水分量を0.04重量%以下にできない場合がある。脱水方法としては、前述の溶媒や単量体の脱水と同様の方法を採用することができる。

【0031】停止剤の添加量は、使用する重合触媒によっても異なるが、触媒に対し重量基準で通常0.1~10倍、好ましくは0.2~5倍、より好ましくは0.5~2倍である。停止剤の量が過度に少ないと完全に反応を停止することができずに副反応として架橋が起こる場合がある。また、過度に多いと、停止剤中の水分濃度を低くするための脱水処理が煩雑になるなどの問題がある。

【0032】停止工程における温度および時間は、広範囲に選択できるが、好ましくは0~120℃、1秒~10時間であり、より好ましくは15~100℃、5分~2時間である。停止工程は重合工程と同じ反応器で行ってもよいし、別にしてもよい。反応容器の形状材質や攪拌機については特に限定されないが、密閉可能な反応器を用いるのが好ましい。密閉系で停止工程を行うことにより、大気中の水分との接触を避けることができる。また、反応器内を乾燥窒素や乾燥空気などで陽圧に保つてもよい。

【0033】重合工程や停止工程で用いた反応器の内壁面に付着するなどして残った重合体は、溶媒で洗浄して重合体の溶液またはスラリーに混合することができる。洗浄に用いる溶媒としては、重合溶媒として例示したものと同様のものが挙げられる。洗浄に用いる溶媒は、脱水して用いることが好ましい。脱水方法としては、前述の重合溶媒と同様の方法を採用することができる。洗浄に用いる溶媒の水分は、その使用量によって適宜調整されるが、好ましくは20ppm以下、より好ましくは10ppm以下である。

【0034】停止工程に引き続き、回収工程を行う。回収工程においては、溶媒の除去の前に老化防止剤を添加するのが好ましい。老化防止剤としては、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチ

ルー4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、メタンなどのフェノール系老化防止剤；4，4'-チオビス-(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2，2'-チオビス-(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)などのチオフェノール系老化防止剤；トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイトなどの有機ホスファイト系老化防止剤；など従来公知のものをを用いることができる。老化防止剤の添加量は、通常オキシラン単量体単位の全量に対し0.001～3重量部の範囲である。

【0035】溶媒の除去および乾燥は、水と接触しない条件、具体的には乾燥窒素もしくは乾燥空気雰囲気下、または減圧下で行うことが好ましい。例えば通常の大気中でこれらの操作を行うと、大気中の水分を重合体が吸収して架橋物が生成する場合がある。これらの操作を行う時の湿度は通常 2 g/m^3 以下、好ましくは 0.5 g/m^3 以下、より好ましくは 0.1 g/m^3 以下である。

【0036】ポリエーテル重合体から溶媒を除去する方法は特に限定されない。例えば、重合工程で溶媒スラリー重合を行った場合は、濾過、遠心分離などにより重合体を回収し、加熱や減圧により乾燥して溶媒を除去する方法が挙げられる。また、溶液重合を行った場合は、停止工程後の反応溶液から加熱などにより溶媒を直接除去する直接乾燥方法や、ポリエーテル重合体を溶解しない溶媒中に重合体溶液を注ぎ込み、重合体を析出させた後に溶媒スラリー重合と同様にして回収する方法が挙げられる。

【0037】重合体の乾燥には、噴霧乾燥機；回転乾燥機；気流乾燥機；流動乾燥機；真空乾燥機；スクリー乾燥機やエキスパンダー乾燥機などの押し出し乾燥機；を用いることができる。これらの乾燥機は単独で、または2種以上を組み合わせ使用できる。

【0038】重合体を回収する方法の具体例としては、重合体スラリーを濾過または遠心分離した後、真空乾燥して重合体を粒子形状で得る方法が挙げられる。この際、(i)室内を乾燥空気の雰囲気にしたドライルーム内で濾過および真空乾燥操作を行う、(ii)重合体スラリーの入った容器等と連結された濾過器および真空乾燥装置を使用して、密閉系で濾過および真空乾燥を行う、(iii)密閉系で、連続式遠心分離装置で溶媒を分離した後に連続式パドル真空乾燥器で乾燥する、などの方法を採れば重合体が水と接触しないようにできる。また、重合体スラリーを濾過または遠心分離した後、単軸あるいは多軸押し出し機へ導入して乾燥すると同時に、ペレット化、シート化などの成形を行って重合体を回収する方法も挙げられる。ペレット状の重合体を得るには、上記のようにして得られた粒子形状の乾燥した重合体を押し出し機へ導入して成形を行ってもよい。この場合も、例えば乾燥した室内で成形を行うなどにより、

重合体が水と接触しないようにすることができる。

【0039】本発明の高分子固体電解質は、水分含有量が0.04重量%以下であり、かつトルエン不溶分が5重量%以下であるポリエーテル重合体と、該重合体に可溶の電解質塩化合物とを含有する。電解質塩化合物としては、本発明のポリエーテル重合体に可溶のものであれば特に限定されない。例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、トリフルオロスルホンイミドイオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7，7，8，8-テトラシアノー-p-キノジメタンイオンから選ばれた陰イオンと、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、CaおよびBaから選ばれた金属の陽イオンとからなる塩が挙げられる。これらアルカリ金属塩は2種以上併用してもよい。ポリエーテル重合体に対する電解質塩化合物の使用量は、(電解質塩のモル数)/(共重合体中のエーテル酸素の総モル数)が通常0.001～5、好ましくは0.005～3、より好ましくは0.01～1である。電解質塩化合物の使用量が多すぎると加工性、成形性および得られた固体電解質フィルムの機械的強度が低下したり、イオン伝導性が低下する場合がある。

【0040】本発明の高分子固体電解質は、通常、架橋して用いられる。電解質はフィルム状で好ましく用いられ、前記組成物に必要に応じて架橋剤等を配合してフィルム成形した後に架橋を施して使用される。架橋方法としては特に限定されず、例えば、ラジカル開始剤、硫黄、メルカプトトリアジン類、チオウレア類など架橋剤を配合して加熱により架橋する方法や、活性放射線によって架橋する方法が挙げられる。中でも、有機過酸化物、アゾ化合物等のラジカル開始剤を用いて架橋する方法や、紫外線、可視光線、電子線等の活性放射線によって架橋する方法が好ましい。

【0041】有機過酸化物としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類；1，1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン、2，2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4，4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート等のパーオキシケタール類；t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2，5-ジメチルヘキサン-2，5-ジヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類；ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α ， α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2，5-ジメチル-2，5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサ

ン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン等のジアルキルパーオキサイド類; ベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類; t-ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル類などの通常架橋用途に使用されているものが挙げられる。

【0042】アゾ化合物としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル等のアゾニトリル化合物; 2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]等のアゾアミド化合物; 2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[N-(ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-プロペニル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩等のアゾアミジン化合物などの通常架橋用途に使用されているものが挙げられる。

【0043】ポリエーテル重合体100重量部あたりの架橋剤の配合量は、通常0.1~10重量部、好ましくは0.2~7重量部、より好ましくは0.3~5重量部である。

【0044】本発明においては必要により、架橋剤と共に架橋助剤を使用することができる。架橋助剤は特に限定されず、公知のものを使用することができる。

【0045】有機過酸化化合物架橋剤やアゾ化合物架橋剤と組み合わせて用いる架橋助剤としては、酸化亜鉛、酸化マグネシウムなどの金属酸化物; 水酸化カルシウムなどの金属水酸化物; 炭酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛などの金属炭酸塩; ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪酸; ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩などが挙げられる。また、有機過酸化化合物を使用した場合には、分子内に少なくとも2つの架橋性の不飽和結合を有する化合物を使用できる。その具体例として

は、エチレンジメタクリレート、ジアリルフタレート、N, N-m-フェニレンジマレイミド、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、液状ビニルポリブタジエンなどが挙げられる。これら架橋助剤を2種類以上組み合わせて使用することもできる。ポリエーテル重合体100重量部あたりの架橋助剤の使用量の上限は、好ましくは20重量部、より好ましくは15重量部、特に好ましくは10重量部である。架橋助剤が多すぎると、架橋時に架橋速度が早くなりすぎたり、架橋物の表面へのブルームが生じたり、架橋物が硬くなりすぎたりする場合がある。

【0046】紫外線、電子線などの活性放射線による架橋を行う場合は、必要に応じて光架橋剤を添加してもよい。光架橋剤としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、トリメチルシリルベンゾフェノン、ベンゾイン、4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテルアントラキノン等が挙げられる。

【0047】イオン伝導性を向上させる目的で、本発明の高分子固体電解質に有機溶媒や可塑剤を添加してもよい。有機溶媒としては、非プロトン性のエステル類やエーテル類が好ましい。また可塑剤としては、分子量500以下のポリアルキレングリコールの誘導体が好ましい。これらの具体例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテルが挙げられる。

【0048】本発明の高分子固体電解質の製造方法は特に限定されないが、例えば、前記各成分を、ロール混合、バンバリー混合、スクリュウ混合、溶液混合などの適宜の混合方法により配合した後に、薄膜成形して架橋することによって得られる。配合順序は、特に限定されないが、熱で分解しにくい成分を十分に混合した後、熱で反応したり、分解しやすい成分(例えば架橋剤、架橋促進剤など)を短時間に混合することが好ましい。有機溶媒や可塑剤を添加する場合は成形架橋した後に長時間かけて含浸させてもよいし、混練時に同時に添加してもよい。

【0049】本発明の高分子固体電解質の成形方法は、特に限定されないが、押出成形が適している。成形方法、架橋方法、架橋物の形状などに応じて、成形と架橋を同時に行ってもよいし、成形後に架橋してもよい。

【0050】本発明の高分子固体電解質は、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属系電池、亜鉛-塩化銀、マグネシウム-塩化銀、マグネシウム-塩化銅等のハロゲン塩電池、ニッケル-水素電池等のプロトン伝導型電池等の各種電池、特にリチウム電池の電解質に好ましく用いることができる。

【0051】

【実施例】以下に実施例、比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定され

るものではない。なお、実施例および比較例中の部および％は、断りのない限り重量基準である。実施例および比較例における操作および試験は以下の方法で行った。

【0052】(1) トルエン不溶分 : ポリエーテル重合体 0.2 g を 100 ml のトルエンに浸漬し、40℃で3時間振とうした後、150メッシュの金網で濾過し、金網上の残渣を乾燥して秤量した。この乾燥した残渣の重量の、元の重合体の重量(0.2 g)に対する割合をトルエン不溶分とした。この値が小さいほど架橋物の生成が少ないことを示す。

(2) 水分 : カールフィッシャー法により測定した。なお、重合体およびスラリーの水分は、予め脱水して水分量を測定したトルエンに重合体を溶解した溶液の水分量をカールフィッシャーにより測定した値から換算して求めた。

(3) 分子量 : 重合体の重量平均分子量は、ジメチルホルムアミドを溶媒としたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ測定により標準ポリスチレン換算の値として求めた。

【0053】(4) イオン伝導度 : 実施例および比較例で得た電解質フィルムを白金電極ではさみ、電圧 0.5 V、周波数範囲 5 Hz ~ 1.3 MHz の交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。

(5) サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定 : ステンレス鋼を作用極、金属リチウムを対極および参照極として用い、実施例および比較例で得た電解質フィルムのサイクリックボルタンメトリーを測定した。測定は 60℃において、2 V から 5 V まで掃引速度 2 mV/秒で行った。電位 (E) と電流値 (I) の関係において、電流値が小さい程電氣的安定性が良いことを示す。

【0054】実施例 1

攪拌機付きオートクレーブを乾燥して窒素置換し、トリイソブチルアルミニウム 15.8.7 部、モレキュラーシープ 4 A にて脱水、脱気したトルエン 1170 部、及びジエチルエーテル 296.4 部を仕込んだ。内温を 30℃に設定し、攪拌しながらリン酸 23.5 部を 10 分間かけて一定速度で添加した。これにトリエチルアミン 12.1 部を添加し、60℃で2時間加熱し、触媒溶液を得た。別の攪拌機付きオートクレーブを乾燥して窒素置換し、モレキュラーシープ 4 A にて脱水処理した n-ヘキサン 2100 部を仕込み、水分を測定したところ 9 ppm (0.019 部) であった。ここに上記触媒溶液 73.1 部を仕込み、内温を 30℃に設定して、攪拌しながら、エチレンオキシドを 4 部加えて反応させ、次いで、それぞれ脱水処理したエチレンオキシドとプロピレ

ンオキシドの等重量混合単量体を 8.5 部加えて反応させ、シードを形成した。

【0055】内温を 60℃に設定して、シードを形成した重合反応液に、同じく脱水したエチレンオキシド 340 部 (90 モル%)、プロピレンオキシド 14.9 部 (3 モル%)、アリルグリシジルエーテル 68.4 部 (7 モル%)、n-ヘキサン 300 部からなる混合溶液を 5 時間かけて連続的に等速度で添加した。添加終了後、2 時間反応を行ったのち、30℃まで冷却した。重合転化率は 99% であった。このときのスラリー中の水分は 0 ppm であった。得られたスラリーに停止剤としてモレキュラーシープ 3 A にて脱水して水分を 350 ppm としたエタノール 8.5 部 (対重合体水分量 : 0.0007%) を加え、さらに 30 分攪拌した。次いで老化防止剤として 4,4'-チオビス (6-tert-ブチル-3-メチルフェノール) の 5% のトルエン溶液 42.4 部を添加し、30 分攪拌した。オートクレーブに乾燥窒素置換した容器を接続し、外気に接触しないようにしてスラリーを抜き出した。スラリーを抜き出した後のオートクレーブに、モレキュラーシープ 4 A にて脱水して水分を 9 ppm とした n-ヘキサン 1500 部 (対重合体水分量 : 0.0032%) を洗浄用溶媒として仕込み、30 分攪拌した。この洗浄液を同様にして抜き出し、スラリーに加えた。このスラリー中の水分は重合体に対して 0.006% であった。

【0056】このスラリーを乾燥窒素雰囲気下にて金網上にてろ過し、40℃で真空乾燥して粉体状の重合体を得た。このようにして得られたポリマー重合体 A の組成 (各単量体単位の含有量) は、エチレンオキシド (EO) 単位 89.0 モル%、プロピレンオキシド (PO) 単位 4.2 モル%、アリルグリシジルエーテル (AGE) 単位 6.8 モル% であった。この重合体中の水分量、重量平均分子量、トルエン不溶分を測定した結果を表 1 に示す。

【0057】重合体 A 1 部と 0.31 部の LiTFSI (リチウムジトリフルオロスルフォニルイミド) を 20 部のテトラヒドロフランに溶解した。この溶液をポリテトラフルオロエチレン製のシャーレに移し、40℃で 24 時間真空乾燥して厚さ 100 μm の電解質フィルムを作製した。このフィルムの表面状態は非常に平滑であった。この電解質フィルムについて、イオン伝導度測定および CV 測定を行った。結果を表 1 および図 1 に示す。

【0058】

【表 1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
	重合体A	重合体B	重合体C	重合体D
停止剤中の水分 (%)	0.0007	0.0007	0.2	0.0039
洗浄溶剤中の水分 (%)	0.0032	0.0032	0.0032	0.0088
スラリー中の水分 (%)	0.006	0.008	0.187	0.017
重合体中の水分 (%)	0.007	0.009	0.188	0.15
重合体のトルエン不溶分 (%)	0.5	0.2	9.7	8.5
重合体の重量平均分子量 ($\times 10^5$)	3.0	3.1	3.4	3.3
フィルム表面状態	平滑	平滑	突起あり	突起あり
イオン伝導度 (S/cm)	5.1×10^{-5}	6.3×10^{-5}	6.1×10^{-5}	5.1×10^{-5}

※水分の値は全て対重合体基準である。

【0059】実施例2

密栓した耐圧ガラスボトルを窒素置換して、トルエン180部およびトリイソブチルアルミニウム60部を仕込んだ。ガラスボトルを氷水に浸漬して冷却後、ジエチルエーテル224、2部を添加し攪拌した。次に、氷水で冷却しながら、リン酸8.89部を添加し、さらに攪拌した。この時、トリイソブチルアルミニウムとリン酸の反応により、ボトル内圧が上昇するので適時脱圧した。次に1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7の酸塩8.98部を添加した。得られた反応混合物は60℃の温水浴内で1時間熟成反応して触媒溶液を得た。こうして得られた触媒溶液を用いた他は、実施例1と同様にして粉体状の重合体を得た。重合転化率は98.9%であった。このようにして得られたポリエーテル重合体Bの組成(各単量体単位の含有量)は、エチレンオキシド(EO)単位90モル%、プロピレンオキシド(PO)単位3.2モル%、アリルグリシジルエーテル(AGE)単位6.8モル%であった。この重合体の物性測定結果を表1に示す。次いで重合体Bを用いて、実施例1と同様にして電解質フィルムを作成し、表面状態の観察および電気特性の測定を行った。結果を表1および図1に示す。

【0060】比較例1

停止剤として0.85部の水(対重合体水分量:0.2%)を使用した他は実施例1と同様の方法にて粉体状の重合体を得た。このようにして得られたポリエーテル重合体Cの物性測定結果を表1に示す。次いで重合体Cを用いて、実施例1と同様にして電解質フィルムを作成したところ、所々に異物のような突起が確認された。この電解質フィルムについて、イオン伝導度測定およびCV測定を行った。結果を表1および図1に示す。

【0061】比較例2

停止剤として脱水処理を行っていないエタノール(水分0.2%、対重合体水分量0.0039%)を、洗浄用溶剤として脱水処理を行っていないn-ヘキサン(水分25ppm、対重合体水分量0.0088%)を用い、

重合後にスラリーをオートクレーブから抜き出してから乾燥して重合体を得るまでの作業を20℃、湿度11g/m³の大気中で行った他は、実施例1と同様の方法にて粉体状重合体を得た。このようにして得られたポリエーテル重合体Dの物性測定結果を表1に示す。次いで重合体Dを用いて、実施例1と同様にして電解質フィルムを作成し、表面状態の観察および電気特性の測定を行った。結果を表1および図1に示す。

【0062】表1および図1から明らかなように、本発明の製法によれば、水分およびトルエン不溶分の少ないポリエーテル重合体を得られる。さらに、該重合体を用いて電解質を作成すると、表面が平滑なフィルムが容易に得られる。また、得られた電解質は、良好なイオン伝導性を有するとともに、電気的安定性が非常に優れていることが分かる(実施例1、2)。一方、水分およびトルエン不溶分の多いポリエーテル重合体を用いて電解質を作成すると、その表面は粗く、電気的安定性が低下した(比較例1、2)。

【0063】

【発明の効果】本発明方法を実施することにより、水分および架橋物が少ないポリエーテル重合体が安定的に得られる。該重合体は架橋物が少なく、成形加工性に優れるので、表面が平滑な成形物が容易に得られる。この特性を生かして、固体電解質や帯電防止剤などのイオン伝導性材料のほか、紡績用ゴムロール、OA機器用ゴムロールなどのゴムロールや、水膨潤止水シール、パッキンなどの封止材料に好適に使用できる。

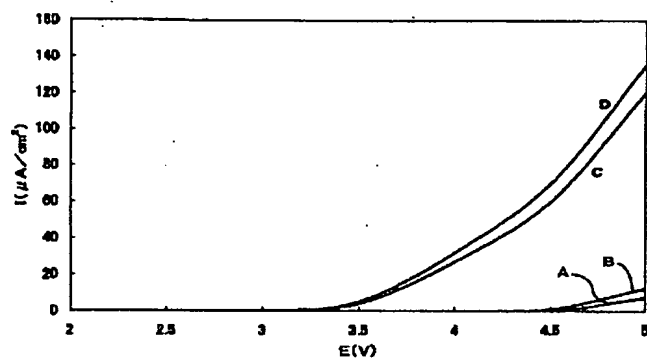
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例および比較例のCV測定結果を説明するためのグラフである。

【符号の説明】

- 40 A 実施例1で得られた電解質フィルムのCV測定結果
- B 実施例2で得られた電解質フィルムのCV測定結果
- C 比較例1で得られた電解質フィルムのCV測定結果
- D 比較例2で得られた電解質フィルムのCV測定結果

【図 1】



* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polyether polymer whose moisture content is 0.04 or less % of the weight and whose toluene insoluble is 5 or less % of the weight.

[Claim 2] The manufacture approach of the polyether polymer which is the manufacture approach of a polyether polymer of removing a solvent, and is characterized by controlling to 0.04 or less % of the weight to the polymer which generated the moisture in the system which a polymer contacts in the process after said polymerization reaction halt after carrying out ring opening polymerization of the oxirane monomer and suspending a polymerization reaction subsequently.

[Claim 3] The manufacture approach according to claim 2 of performing the process after a polymerization reaction halt to the bottom of desiccation nitrogen-gas-atmosphere mind.

[Claim 4] The manufacture approach according to claim 2 to 3 which is that in which an oxirane monomer contains the oxirane monomer which has a 0.1-20-mol % cross-linking functional group.

[Claim 5] The manufacture approach according to claim 2 to 4 using alcohol as a polymerization reaction halt agent.

[Claim 6] The solid polymer electrolyte characterized by containing the polyether polymer whose moisture content is 0.04 or less % of the weight and, whose toluene insoluble is 5 or less % of the weight, and an electrolyte salt compound meltable to this polymer.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention has little moisture and toluene insoluble, and it is related with a polyether polymer suitable especially as an ion conductivity ingredient, its manufacture approach, and the solid polymer electrolyte using this polyether polymer.

[0002]

[Description of the Prior Art] A polyether polymer has ion conductivity and is used as an antistatic agent of OA machine dexterous rubber covered roll or resin. Furthermore in recent years, examination is advanced also about the use as a solid polymer electrolyte. Although its degree of freedom of a cell configuration is high since a solid polymer electrolyte is excellent in workability and flexibility, it excels also in safety and the development is expected since the electrolytic solution is not included further, the further improvement is called for about ion conductivity.

[0003] Conventionally, a polyether polymer carries out the polymerization of the monomer which contains an oxirane radical using a predetermined polymerization catalyst by the solution polymerization method or the solvent slurry polymerization method, and is manufactured. As a polymerization catalyst, organometallic compounds, such as an organoaluminium compound, an organic zinc compound, and an organotin compound, are used.

[0004] By the way, when using a polyether polymer as a solid electrolyte, the polyether polymer which has the reactant functional group which can construct a bridge is fabricated on a film, and subsequently usually, this film is used, constructing a bridge with a radical initiator, activity radiations, etc., such as organic peroxide. However, in case the polymer which has the reactant functional group in which this bridge formation is possible is manufactured, since the monomer which can construct a bridge is used, it is easy to generate a bridge formation object at the time of manufacture. When the polymer containing many such bridge formation objects was used, since workability and the homogeneity of a film were spoiled, it had become the cause of a fall of the cell engine performance or safety.

[0005] For example, if the catalyst (JP, 56-51171, B) which made the organic-acid salt and phosphoric acid of diazabicycloundecene react to triisobutylaluminum is used, the bridge formation at the time of a polymerization can be controlled comparatively. Moreover, this invention persons found out that the bridge formation at the time of a polymerization could be further controlled by making the Lewis base nature matter which does not have active hydrogen live together (application for patent No. 341155 [2001 to]). However, the amount of the bridge formation object in the collected polymer may vary, and the method of being stabilized more and manufacturing a polyether system polymer with few bridge formation objects was searched for.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the approach of it being stabilized and manufacturing little polyether polymer of generation of a bridge formation object, in view of this actual condition. Moreover, the purpose of this invention has few bridge formation objects, and is offering the polyether polymer which can be used suitable for a solid electrolyte.

[0007]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly that said purpose should be attained, when this invention persons controlled so that a polymer did not contact moisture in the process after a polymerization reaction halt, they found out that generation of a bridge formation object could be controlled. Moreover, when there was little moisture contained in a polyether polymer, based on a header and this knowledge, it came to complete this invention for the electrolyte excellent in electric stability being obtained.

[0008] According to the 1st of this invention, the polyether polymer whose moisture content is 0.04 or less % of the weight and whose toluene insoluble is 5 or less % of the weight is offered in this way. Moreover, after according to the 2nd of this invention carrying out ring opening polymerization of the oxirane monomer and suspending a polymerization reaction subsequently, it is the manufacture approach of a polyether polymer of removing a solvent, and the manufacture approach of the polyether polymer characterized by controlling to 0.04 or less % of the weight to the polymer which generated the moisture in the system which a polymer contacts is offered in the process after said polymerization reaction halt. As for the process after said polymerization reaction halt, it is desirable to carry out under desiccation nitrogen-gas-atmosphere mind. Moreover, what contains the oxirane monomer which has a 0.1-20-mol % cross-linking functional group as said oxirane monomer is desirable. As a polymerization reaction halt agent, it is still more desirable to use alcohol.

[0009] Furthermore, according to the 3rd of this invention, the solid polymer electrolyte characterized by containing the polyether polymer whose moisture content is 0.04 or less % of the weight and, whose toluene insoluble is 5 or less % of the weight, and an electrolyte salt compound meltable to this polymer is offered.

[0010]

[Embodiment of the Invention] A moisture content is 0.04 or less % of the weight, and the toluene insoluble of the polyether polymer of this invention is 5 or less % of the weight. A moisture content is 0.02 or less % of the weight more preferably 0.03 or less % of the weight. If watery, the electric stability at the time of using for a solid electrolyte by reacting with an electrode material etc. will fall.

[0011] Moreover, the amount of toluene insoluble of the polyether polymer of this invention is 3 or less % of the weight more preferably 4 or less % of the weight. In this invention, toluene insoluble is a value calculated by the following approaches. That is, after being immersed in 100ml toluene and shaking 0.2g of polyether polymers at 40 degrees C for 3 hours, it filters at the wire gauze of 150 meshes, the residue on a wire gauze is dried, and weight is measured. Toluene insoluble is computable as a rate to the weight of the original polymer of the weight of this dry residue. There are so few bridge formation objects in a polyether polymer that there is little toluene insoluble. Thickness of a film cannot be made thin, in case molding workability will be inferior and it will film-ize with the cast method or an extrusion process, if there is too much toluene insoluble. Moreover, since surface smooth nature is spoiled when it considers as a film-like solid electrolyte, adhesion with an electrode is inferior, electric stability may fall or ionic conductivity may become an ununiformity.

[0012] the weight average molecular weight (Mw) of the polyether polymer of this invention — usually — 10,000-10 million — desirable — 30,000-5 million — it is 50,000-2 million more preferably. The moldability and mechanical strength when considering as a solid polymer electrolyte Mw being this range are good. Mw can be calculated as a polystyrene reduced property by gel-permeation-chromatography (GPC) measurement.

[0013] The polyether polymer of this invention is a ring-opening-polymerization object of an oxirane monomer. Although the class of oxirane compound unit in a polymer is not limited, when applying to a giant-molecule solid electrolyte, the following [15 mol %] have the desirable oxirane monomeric-unit content which contains 30-1 mol % of units of the oxirane monomer origin in which 70-99 mol % and this of ethylene oxide units, and copolymerization are possible, and has a cross-linking functional group.

[0014] the ethylene oxide unit quantity in a polyether polymer — more — desirable — 75-97-mol % — it is 80-95-mol % especially preferably. The solubility of an electrolyte salt compound is good in ethylene oxide unit quantity being this range, and since it is hard to crystallize a polymer, ion

conductivity is good.

[0015] the amounts of oxirane monomeric units other than the ethylene oxide unit in a polyether polymer — usually — 1–30–mol % — desirable — 2–20–mol % — it is 3–15–mol % more preferably.

[0016] As for the ethylene oxide in a polyether polymer, and the unit of other oxirane monomer origins which can be copolymerized, it is desirable to contain the oxirane monomeric unit which has a cross-linking functional group as at least a part of them. In this invention, the oxirane monomer (henceforth a cross-linking oxirane monomer) which has a cross-linking functional group is an oxirane monomer which has the functional group which can form the structure of cross linkage by heating, activity radiation irradiation, etc. in the polyether polymer which copolymerized this. the amount of cross-linking oxirane monomeric units — usually — 0–15–mol % — desirable — 1–13–mol % — it is 2–11–mol % more preferably. If a polyether polymer is made to contain a cross-linking oxirane monomeric unit, bridge formation of the constituent for electrolytes becomes easy, and an electrolyte film with high reinforcement can be obtained easily.

[0017] As a cross-linking oxirane monomer, a halogenation oxirane monomer, ethylene nature partial saturation epoxide, etc. are mentioned. As a halogenation oxirane monomer, epihalohydrin, such as epichlorohydrin, epibromohydrin, EPIYODOHIDORIN, EPIFURUOROH drine compounds, and beta-methyl epichlorohydrin, and p-chloro styrene oxide and dibromo phenyl glycidyl ether are mentioned, for example. moreover, as ethylene nature partial saturation epoxide For example, vinyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, butenyl glycidyl ether, Ethylene nature partial saturation glycidyl ether, such as o-allyl compound phenyl glycidyl ether, Butadiene mono-epoxide, Chloroprene mono-epoxide, 4, a 5-epoxy-2-pentene, 3, a 4-epoxy-1-vinyl cyclohexene, Dienes, such as 1, 2-epoxy -5, and 9-cyclo dodeca diene, or mono-epoxide of a polyene; 3, a 4-epoxy-1-butene, Alkenyl epoxide, such as 1, 2-epoxy-5-hexene, 1, and 2-epoxy-9-decene; Glycidyl acrylate, Glycidyl methacrylate, glycidyl crotonate, glycidyl-4-HEPUTENOETO, A glycidyl sorbate, glycidyl RINORETO, glycidyl-4-methyl-3-PENTENOETO, Glycidyl ester [of ethylene nature unsaturated carboxylic acid, such as glycidyl ester of 3-cyclohexene carboxylic acid and glycidyl ester of a 4-methyl-3-cyclohexene carboxylic acid,]; is mentioned.

[0018] The oxirane monomer of non-cross-linking may be used as ethylene oxide and an oxirane monomer which can be copolymerized. Specifically Propylene oxide, 1, 2-epoxy butane, 1, a 2-epoxy-isobutane, 2, 3-epoxy butane, 1, 2-epoxy hexane, 1, 2-epoxy octane, 1, 2-epoxy decane, 1, 2-epoxy tetradecane, 1, 2-epoxy hexadecane, 1, 2-epoxy OKUTA decane, 1, 2-epoxy eicosane, 1, 2-epoxy cyclopentane, Ring type fatty-acid epoxide [, such as alkylene oxide; cyclohexene oxide], such as 1, 2-epoxy cyclohexane, 1, and 2-epoxy cyclo dodecane; Methyl glycidyl ether, Alkyl glycidyl ether, such as ethyl glycidyl ether and butyl glycidyl ether; non-ethylene nature partial saturation epoxide, such as styrene oxide and phenyl glycidyl ether, etc. is mentioned. These may use two or more sorts together. Especially, the high propylene oxide of polymerization reactivity, 1, and 2 epoxy butane are desirable.

[0019] The polyether polymer of this invention can be manufactured by the manufacture approach of this invention explained below. After the manufacture approach of this invention carries out ring opening polymerization of the oxirane monomer and subsequently suspends a polymerization reaction, it is the manufacture approach of a polyether polymer of removing a solvent, and is preferably characterized by controlling to 0.02 or less % of the weight more preferably 0.03 or less % of the weight 0.04 or less % of the weight in the process after said polymerization reaction halt to the polymer which generated the moisture in the system which a polymer contacts.

[0020] In this invention, the moisture in the system which a polymer contacts shows the whole quantity of the moisture contained in various additives, such as an antioxidant added by the system of reaction according to the generated polymer and an unreacted oxirane monomer, a solvent, a terminator, and the need, and moisture mixed from an environment, such as atmospheric air, is also included. Since the hydrophilic property is high, at the process after a halt, the moisture contained in the system which a polymer contacts cannot be incorporated by the polymer, and cannot remain, and a polyether polymer cannot fully remove moisture by the usual drying methods, such as heating and reduced pressure. Therefore, in order to obtain the polymer of this invention, it is necessary to make the moisture content in the process after a halt into 0.04 or less % of the weight.

[0021] In the manufacture approach of this invention, as long as generation of a bridge formation object carries out on few conditions, especially a polymerization method is not limited. That is, a polyether polymer can be obtained by carrying out ring opening polymerization of the above-mentioned oxirane monomer by the solution polymerization method or the solvent slurry polymerization method. As for the manufacture approach of this invention, it is desirable to apply, when a cross-linking oxirane monomer is included as a monomer component, and it is more desirable to apply, when using ethylene nature partial saturation epoxide as a cross-linking oxirane monomer. According to the manufacture approach of this invention, by the conventional approach, even if it uses the cross-linking oxirane monomer which may cause crosslinking reaction in the process after polymerization termination reaction, generation of a bridge formation object can be controlled.

[0022] Moreover, as oxirane monomers other than a cross-linking oxirane monomer, the manufacture approach of this invention is preferably applied, when ethylene oxide is included. Since the polymer with many rates of an ethylene oxide unit has large hygroscopicity, it has the inclination for many moisture to be contained in the obtained polymer. Therefore, according to the approach of this invention, although it is easy to generate a bridge formation object, even when there are many operating rates of ethylene oxide, generation of a bridge formation object can be controlled.

[0023] By the manufacture approach of this invention, a polymerization catalyst is usually used. It will not be limited especially if the polymerization of the monomer containing an oxirane radical can be carried out as a catalyst. For example, the catalyst which made water and an acetylacetone react to organic aluminum (JP,35-15797,B), The catalyst which made a phosphoric acid and triethylamine react to triisobutylaluminum (JP,46-27534,B), The catalyst containing organoaluminium compounds, such as a catalyst (JP,56-51171,B) which made the organic-acid salt and phosphoric acid of diaza beer cyclo undecene react to triisobutylaluminum; The catalyst which consists of the partial hydrolysate and the organic zinc compound of aluminum alkoxide (JP,43-2945,B), the catalyst which consists of an organic zinc compound and polyhydric alcohol (JP,45-7751,B), The catalyst which consists of dialkyl zinc and water (JP,36-3394,B) etc. — an organic zinc compound The catalyst containing organotin compounds, such as a catalyst (JP,46-41378,B) which consists of a catalyst; organotin compound to contain and a phosphoric ester compound; catalyst; containing alkali metal, such as a potassium hydroxide and sodium methoxide, etc. is mentioned. Especially the catalyst containing an organoaluminium compound and the catalyst containing an organotin compound are desirable, the catalyst containing an organoaluminium compound is more desirable, and especially the catalyst that made a phosphoric acid and triethylamine react to triisobutylaluminum is desirable. Since the catalyst containing an organoaluminium compound and the catalyst containing an organotin compound function also as a dehydrating agent, they can control generation of a bridge formation object notably. Preparation of a catalyst can adopt a well-known approach. For example, hydrocarbons, such as n-hexane, a cyclohexane, and toluene; it can prepare by mixing each catalyst component under the dissolution or a distributed condition using chain-like ether [, such as diethylether,]; or such mixture. Especially the addition sequence of each component is not limited on the occasion of preparation.

[0024] In a polymerization reaction, it is desirable to add the Lewis base nature matter which does not have active hydrogen. By adding the Lewis base nature matter which does not have active hydrogen, generation of the bridge formation object at the time of a polymerization can be controlled further. As an example of the Lewis base nature matter in which it does not have active hydrogen For example, nitril compounds, such as an acetonitrile and a benzonitrile; A tetrahydrofuran, cyclic ether compound [, such as dioxane,]; — isocyanate compound [, such as phenyl isocyanate]; — methyl acetate — Ester compounds, such as ethyl acetate, butyl acetate, methyl propionate, and ethyl propionate; Potassium-t-amyl oxide, alkali-metal alkoxide compound [, such as potassium-t-butyl oxide,]; — phosphine compound [, such as triphenyl phosphine,]; — sulfoxides [, such as dimethyl sulfoxide,]; etc. is mentioned.

[0025] Also in these, a nitril compound, a cyclic ether compound, and an ester compound are desirable, an acetonitrile, a tetrahydrofuran, dioxane, and ethyl acetate are more desirable, and especially an acetonitrile is desirable. These Lewis base nature matter is independent, respectively, or can be used combining two or more sorts. the amount used to the total amount of monomers of

the Lewis base nature matter — usually — it is 0.1 – 5 % of the weight more preferably 0.05 to 10% of the weight 0.01 to 20% of the weight.

[0026] as a polymerization solvent — aromatic hydrocarbon; n pentane, such as benzene and toluene, and n— the shape of a chain, such as KISAN, — alicyclic hydrocarbon [such as a saturated hydrocarbon; cyclopentane and a cyclohexane]; etc. is used. Although especially the amount of the solvent used is not limited, it is desirable to use so that monomer concentration may become 1 – 50 % of the weight and further 10 – 30% of the weight. It is desirable to carry out a solvent slurry polymerization, using solvents, such as n pentane, n-hexane, and a cyclopentane, as a polymerization method.

[0027] As for the monomer and solvent which are used for a polymerization, it is desirable to carry out dehydration processing beforehand. Although especially a dehydration art is not limited, how the approach of carrying out adsorption treatment using adsorbents, such as a molecular sieve, silica gel, and an activated alumina, distillation, azeotropy, etc. separate moisture can be illustrated. The total quantity of the moisture in the monomer used for a polymerization and a solvent is 0.02 or less % of the weight still more preferably 0.03 or less % of the weight more preferably 0.04 or less % of the weight preferably to the whole quantity of a monomer.

[0028] A polymerization reaction may perform catalyst preparation and a polymerization by batch operation with an independent reactor, may add continuously the catalyst and monomer which were prepared with another reactor to a polymerization reactor, and may perform a continuation polymerization. Moreover, the catalyst prepared with another reactor may be put into a polymerization reactor, a monomer may be added to this polymerization reactor, and a half-batch process polymerization may be performed. The addition approach of a monomer may be performed on a package or an intermittence target. The range of 0–100 degrees C of polymerization temperature is usually 50–90 degrees C preferably, and the polymerization pressure force is usually performed in the range of 0.1–2MPa.

[0029] The process which the manufacture approach of this invention adds a polymerization reaction halt agent to a reaction mixture following on a polymerization, and suspends a polymerization reaction. It sets at the process after these halt after the halt process termination (hereafter called halt process) including the process (henceforth a recovery process) which removes a solvent and collects polyether polymers. It controls to 0.02 or less % of the weight more preferably 0.03 or less % of the weight 0.04 or less % of the weight to the polymer which generated the moisture in the system which a polymer contacts. In order to control the moisture in the system which a polymer contacts in the above-mentioned range, it is required to control the total amount of the moisture in the additive used at the process after a halt or a solvent to 0.04 or less % of the weight and to operate it under the conditions which moisture does not mix from an environment in the process after a halt. Since generation of a bridge formation object will be promoted if moisture exists in the system which a polymer contacts in the process after a polymerization reaction halt, in order to obtain the polymer of this invention, it is necessary to make the moisture content in the process after a halt into 0.04 or less % of the weight.

[0030] Alcohols, amines, and fatty acids are mentioned as a polymerization reaction halt agent (henceforth a halt agent) used at a halt process. Especially, the amount used is little, since removal is easy in the ending below-mentioned recovery process that the boiling point is low, the alcohols of the carbon numbers 1–3, such as a methanol, ethanol, n-propanol, and isopropanol, are desirable, and especially ethanol is desirable. If a halt agent remains to a polymer, the cell engine performance may fall by reacting with an electrode material etc. As for a halt agent, it is desirable to carry out dehydration processing and to use. 1000 ppm or less of 700 ppm or less of moisture contents of a halt agent are 500 ppm or less still more preferably more preferably. If the halt agent containing many moisture is used, the moisture content in a halt process may not be made to 0.04 or less % of the weight. As the dehydration approach, the same approach as the above-mentioned solvent or dehydration of a monomer can be taken.

[0031] Although the addition of a halt agent changes also with polymerization catalysts to be used, it is usually [0.1 to 10 times as many as this] it more preferably 0.2 to 5 times on weight criteria to a catalyst. [of this] [0.5 to 2 times] If there are too few amounts of a halt agent, bridge formation

may take place as side reaction, without the ability suspending a reaction completely. Moreover, when many [too], there are problems, like the dehydration processing for making moisture concentration in a halt agent low becomes complicated.

[0032] Although the temperature and time amount in a halt process can be chosen broadly, they are 0–120 degrees C and 1 second – 10 hours preferably, and are 15–100 degrees C and 5 minutes – 2 hours more preferably. The same reactor as a polymerization process may perform a halt process, and even if it is another, it is good. Although not limited especially about the configuration quality of the material or the agitator of a reaction container, it is desirable to use the reactor which can be sealed. By performing a halt process by the sealing system, contact for the moisture in atmospheric air is avoidable. Moreover, the inside of a reactor may be maintained at positive pressure by desiccation nitrogen, dry air, etc.

[0033] A solvent can wash the polymer which adhered and remained in the internal surface of the reactor used at the polymerization process or the halt process, and it can be mixed to the solution or slurry of a polymer. As a solvent used for washing, what was illustrated as a polymerization solvent, and the same thing are mentioned. As for the solvent used for washing, dehydrating and using is desirable. As the dehydration approach, the same approach as the above-mentioned polymerization solvent can be taken. Although the moisture of the solvent used for washing is suitably adjusted by the amount used, it is 10 ppm or less more preferably 20 ppm or less.

[0034] It continues at a halt process and a recovery process is performed. In a recovery process, it is desirable to add an antioxidant before removal of a solvent. As an antioxidant, 2, 6-G tert-butyl-4-methyl phenol, n-octadecyl-3-(4'-hydroxy-3', 5'-G tert-buthylphenyl) propionate, 4 and 4'-butylidenebis - (3-methyl-6-tert-butylphenol), 2 and 2'-methylenebis - (4-ethyl-6-tert-butylphenol), Phenol system antioxidants, such as tetrakis-[methylene-3-(3', 5'-G tert-butyl -4'-hydroxyphenyl) propionate] methane; 4 and 4'-thio screw - (6-tert-butyl-3-methyl phenol), Thiophenol system antioxidants, such as 2 and 2'-thio screw - (6-tert-butyl-4-methyl phenol); well-known things, such as organic phosphite system antioxidants [, such as triphenyl phosphite and tris (nonylphenyl) phosphite,], can be used conventionally. The addition of an antioxidant is usually the range of 0.001 – 3 weight section to the whole quantity of an oxirane monomeric unit.

[0035] As for removal and desiccation of a solvent, it is desirable the conditions which do not contact water, and to specifically carry out under desiccation nitrogen, a dry air ambient atmosphere, or reduced pressure. For example, if these actuation is performed in usual atmospheric air, a polymer may absorb the moisture in atmospheric air and a bridge formation object may generate. The humidity when performing these actuation is usually three or less 0.1 g/m more preferably three or less 0.5 g/m three or less 2 g/m.

[0036] Especially the method of removing a solvent from a polyether polymer is not limited. For example, when a solvent slurry polymerization is performed at a polymerization process, filtration, centrifugal separation, etc. recover a polymer and the method of drying with heating or reduced pressure and removing a solvent is mentioned. Moreover, when solution polymerization is performed, the direct drying approach that heating etc. removes a solvent from the reaction solution after a halt process directly, and the approach of collecting like [after pouring in a polymer solution into the solvent which does not dissolve a polyether polymer and depositing a polymer] a solvent slurry polymerization are mentioned.

[0037] desiccation of a polymer — spray drier, — extrusion dryer, such as a rotary dryer, pneumatic conveyor dryer, fluidized-drying machine; vacuum dryer; screw dryer and an expander dryer, can be used. These dryers are independent or can be used combining two or more sorts.

[0038] The method of carrying out the vacuum drying of the polymer slurry, filtration or after carrying out centrifugal separation, and obtaining a polymer with particle shape as an example of the approach of collecting polymers, is mentioned. Under the present circumstances, the filter and the vacuum dryer which perform filtration and vacuum-drying actuation within the dry room which made (i) interior of a room the ambient atmosphere of dry air and which were connected with the container containing (ii) polymer slurry etc. are used, and if the approach of drying by the continuous system paddle vacuum dryer is taken by the sealing (iii) system which performs filtration and a

vacuum drying by the sealing system after a continuous system centrifugal separator separates a solvent, a polymer can be prevented from contacting water. Moreover, the method of fabricating pelletizing, sheet-ization, etc. and collecting polymers is also mentioned at the same time it introduces a polymer slurry to a monopodium or a multiaxial extruder filtration or after carrying out centrifugal separation, and it dries. In order to obtain the polymer of a pellet type, you may fabricate by introducing to an extruder the polymer which the particle shape acquired as mentioned above dried. A polymer can be prevented from contacting water by fabricating also in this case in the dry interior of a room etc.

[0039] The solid polymer electrolyte of this invention contains the polyether polymer whose moisture content is 0.04 or less % of the weight and whose toluene insoluble is 5 or less % of the weight, and an electrolyte salt compound meltable to this polymer. As an electrolyte salt compound, especially if meltable to the polyether polymer of this invention, it will not be limited. For example, fluorine ion, a chlorine ion, bromine ion, iodine ion, perchloric acid ion, Thiocyanic acid ion, trifluoro sulfone imide ion, tetrafluoro boron acid ion, Nitrate ion, AsF_6^- , PF_6^- , stearyl sulfonic-acid ion, The anion chosen from octyl sulfonic-acid ion, dodecylbenzenesulfonic acid ion, naphthalene sulfonic-acid ion, dodecyl naphthalene sulfonic-acid ion, 7, 7 and 8, and 8-tetracyano-p-quinodimethan ion, The salt which consists of a cation of the metal chosen from Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, calcium, and Ba is mentioned. Two or more sorts of these alkali-metal salts may be used together. the amount of the electrolyte salt compound used to a polyether polymer — (— the mol of an electrolyte salt — a number —)/(the total number of mols of the ether oxygen in a copolymer) — usually — 0.001–5 — desirable — 0.005–3 — it is 0.01–1 more preferably. If there is too much amount of the electrolyte salt compound used, the mechanical strength of workability, a moldability, and the obtained solid electrolyte film may fall, or ion conductivity may fall.

[0040] The solid polymer electrolyte of this invention usually constructs a bridge, and is used. An electrolyte is preferably used by the shape of a film, and after it blends a cross linking agent etc. with said constituent if needed and carries out film shaping, it is used by it, constructing a bridge. The approach of not being limited especially as the bridge formation approach, for example, blending cross linking agents, such as a radical initiator, sulfur, mercapto triazine, and thiourea, and constructing a bridge with heating and the approach of constructing a bridge with an activity radiation are mentioned. The approach of constructing a bridge with activity radiations, such as the approach of constructing a bridge especially using radical initiators, such as organic peroxide and an azo compound, and ultraviolet rays, a visible ray, an electron ray, is desirable.

[0041] As organic peroxide, they are ketone-peroxides; 1, such as methyl ethyl ketone peroxide and cyclohexanon peroxide, and 1-screw (tert-butyl peroxide). — 3, 3, a 5-trimethyl cyclohexane, Peroxy ketal; t-butyl hydroperoxide, such as 2 and 2-screw (tert-butyl peroxide) octane, n-butyl — 4, and 4-screw (tert-butyl peroxide) valerate, Hydroperoxide, such as a cumene hydroperoxide, 2, 5-dimethyl hexane — 2, and 5-dihydro peroxide; Di-t-butyl peroxide, T-butyl-cumyl-peroxide, dicumyl peroxide, alpha, and alpha'-screw (tert-butyl peroxide-m-isopropyl) benzene, 2, the 5-dimethyl — 2, 5-screw (tert-butyl peroxide) hexane, 2, the 5-dimethyl — 2, 5-screw Diacyl peroxide, such as dialkyl peroxide; benzoyl peroxide which is hexyne etc.; (Tert-butyl peroxide) What is used for usual bridge formation applications, such as peroxy ester, such as t-butyl peroxyacetate, is mentioned.

[0042] As an azo compound, — azobisisobutyronitril, and 2 and 2' 2, 2'-azobis (2-methyl butyronitrile), 2 and 2'-azobis (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), — azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), and 2 and 2' 1, 1'-azobis (cyclohexane-1-carbonitrile), 2-(carbamoylazo)-isobuthylonitril, Azonitrile compounds, such as 2-phenylazo-4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile; 2 and 2'-azobis {a 2-methyl-N-[1 and 1-screw (hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl] propione amide}, 2 and 2'-azobis {2-methyl-N-[1 and 1-screw (hydroxymethyl) ethyl] propione amide}, Azo amide compounds, such as 2 and 2'-azobis [2-methyl-N-(2-hydroxyethyl) propione amide]; 2 2'-azobis (2-methyl-N-phenyl propione amidine) dihydrochloride, 2 and 2' azobis [—] [N-(4-chlorophenyl)-2-methyl propione amidine] dihydrochloride, 2 and 2' azobis [—] [N-(hydroxyphenyl)-2-methyl propione amidine] dihydrochloride, 2 and 2' azobis [—] [2-methyl-N-(phenylmethyl) propione amidine] dihydrochloride, 2 and 2' azobis [—] [2-methyl-N-(2-propenyl) propione amidine] dihydrochloride, What is used for

usual bridge formation applications, such as azo amidine compounds, such as - azobis (2-methyl propione amidine) dihydrochloride, and 2 and 2 '2, 2' azobis [-] [N-(2-hydroxyethyl)-2-methyl propione amidine] dihydrochloride, is mentioned.

[0043] the loadings of the cross linking agent per polyether polymer 100 weight section — usually — 0.1 - 10 weight section — desirable — 0.2 - 7 weight section — it is 0.3 - 5 weight section more preferably.

[0044] As occasion demands in this invention, a bridge formation assistant can be used with a cross linking agent. Especially a bridge formation assistant is not limited but can use a well-known thing.

[0045] As a bridge formation assistant used combining an organic peroxide cross linking agent or an azo compound cross linking agent, fatty-acid metal salts, such as fatty-acid; zinc stearates, such as metal carbonate; stearin acid, such as metal hydroxide; zinc carbonate [, such as a metallic-oxide; calcium hydroxide,], such as a zinc oxide and a magnesium oxide, and basic zinc carbonate, and oleic acid, and magnesium stearate, etc. are mentioned. Moreover, when organic peroxide is used, the compound which has the unsaturated bond of at least two cross-linking can be used for intramolecular. As the example, ethylene dimethacrylate, diallyl phthalate, N, N-m-phenylenedimaleimide, triallyl isocyanurate, trimethylolpropanetrimethacrylate, liquefied vinyl polybutadiene, etc. are mentioned. Two or more kinds can also be used combining these bridge formation assistant. the upper limit of the amount of the bridge formation assistant used per polyether polymer 100 weight section — desirable — 20 weight sections — more — desirable — 15 weight sections — they are 10 weight sections especially preferably. If there are too many bridge formation assistants, a bridge formation rate may become too much early at the time of bridge formation, the bloom of surface HE of a bridge formation object may arise, or a bridge formation object may become hard too much.

[0046] When performing bridge formation by activity radiations, such as ultraviolet rays and an electron ray, a photoinitiator cross linking reagent may be added if needed. As a photoinitiator cross linking reagent, benzyl dimethyl ketal, a trimethylsilyl benzophenone, a benzoin, 4-methoxybenzophenone, benzoin methyl ether anthraquinone, etc. are mentioned, for example.

[0047] An organic solvent and a plasticizer may be added to the solid polymer electrolyte of this invention in order to raise ion conductivity. As an organic solvent, aprotic ester and ether are desirable. Moreover, as a plasticizer, the derivative of a with a molecular weight of 5000 or less polyalkylene glycol is desirable. As these examples, propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, a tetrahydrofuran, and ethylene glycol diethylether are mentioned.

[0048] Although especially the manufacture approach of the solid polymer electrolyte of this invention is not limited, after blending said each component by proper mixed approaches, such as roll mixing, Banbury mixing, screw mixing, and solution mixing, it is obtained by carrying out thin film shaping and constructing a bridge, for example. Although it is not limited, after especially combination sequence fully mixes the component which is hard to decompose with heat, it is desirable to mix the components (for example, a cross linking agent, a bridge formation accelerator, etc.) which react with heat or are easy to decompose for a short time. When adding an organic solvent and a plasticizer, after carrying out shaping bridge formation, it may apply for a long time and may be made to sink in, and you may add to coincidence at the time of kneading.

[0049] Extrusion molding is suitable although especially the shaping approach of the solid polymer electrolyte of this invention is not limited. According to the configuration of the shaping approach, the bridge formation approach, and a bridge formation object etc., shaping and bridge formation may be performed to coincidence and a bridge may be constructed after shaping.

[0050] The giant-molecule solid electrolyte of this invention can be preferably used for the electrolyte of various cells, such as proton conduction type cells, such as haloid salt cells, such as alkali-metal system cells, such as a lithium, a potassium, and sodium, a zinc-silver chloride, a magnesium-silver chloride, and a magnesium-copper chloride, and a nickel hydoride battery, especially a lithium cell.

[0051]

[Example] This invention is not limited by these, although an example and the example of a comparison are given to below and this invention is more concretely explained to it. In addition, the

section in an example and the example of a comparison and % are weight criteria as long as there is no notice. The actuation and the trial in an example and the example of a comparison were performed by the following approaches.

[0052] (1) Toluene insoluble : After being immersed in 100ml toluene and shaking 0.2g of polyether polymers at 40 degrees C for 3 hours, it filtered at the wire gauze of 150 meshes, and weighing capacity of the residue on a wire gauze was dried and carried out. The rate to the weight (0.2g) of the original polymer of the weight of this dry residue was made into toluene insoluble. It is shown that there is so little generation of a bridge formation object that this value is small.

(2) Moisture : It measured with the Karl Fischer technique. In addition, the moisture of a polymer and a slurry converted and calculated the moisture content of the solution which dissolved the polymer in the toluene which dehydrated beforehand and measured the moisture content from the value measured by Karl Fischer.

(3) Molecular weight : The weight average molecular weight of a polymer was calculated as a value of standard polystyrene conversion by gel-permeation-chromatography measurement which used dimethylformamide as the solvent.

[0053] (4) Ionic conductivity : The electrolyte film obtained in the example and the example of a comparison was inserted with the platinum electrode, and it computed by the complex impedance method using electrical-potential-difference 0.5V and the alternating current anodizing process of 5Hz - 13MHz of frequency ranges.

(5) The cyclic voltammetry of the electrolyte film which obtained (cyclic voltammetry valve flow coefficient) measurement stainless steel in the example and the example of a comparison, using an operation pole and a metal lithium as a counter electrode and a reference pole was measured. Measurement went by the trace speed of 2mV/second from 2V to 5V in 60 degrees C. In the relation between potential (E) and a current value (I), it is shown that electric stability is so good that a current value is small.

[0054] The nitrogen purge of the autoclave with example 1 agitator was dried and carried out, and the toluene 1170 section dehydrated and deaerated in the triisobutylaluminum 158.7 section and molecular-sieve 4A and the diethylether 296.4 section were taught. It added with constant speed, having applied the phosphoric-acid 23.5 section for 10 minutes, having set the internal temperature as 30 degrees C, and stirring it. The triethylamine 12.1 section was added to this, it heated at 60 degrees C for 2 hours, and the catalyst solution was obtained. When the nitrogen purge of another autoclave with an agitator was dried and carried out, the n-hexane 2100 section which carried out dehydration processing was taught in molecular-sieve 4A and moisture was measured, it was 9 ppm (0.019 sections). while teaching the catalyst solution 73.1 above-mentioned section here, setting an internal temperature as 30 degrees C and stirring — ethylene oxide — the four sections, in addition the same weight mixing monomer of ethylene oxide and propylene oxide which was made to react and subsequently carried out dehydration processing, respectively — the 8.5 sections — in addition, it was made to react and seed was formed.

[0055] The internal temperature was set as 60 degrees C, and the mixed solution which turns into the polymerization reaction mixture in which seed was formed from the ethylene oxide 340 section (90-mol %) which similarly dehydrated, the propylene oxide 14.9 section (three-mol %), the allyl-glycidyl-ether 68.4 section (seven-mol %), and the n-hexane 300 section was continuously added at uniform velocity over 5 hours. After addition termination, after performing a reaction for 2 hours, it cooled to 30 degrees C. The polymerization invert ratio was 99%. The moisture in the slurry at this time was 0 ppm. the ethanol 8.5 section (tare coalesce moisture content: 0.0007%) which dehydrated in molecular-sieve 3A as a halt agent to the obtained slurry, and set moisture to 350 ppm — adding — further — it stirred for 30 minutes. Subsequently, 5% of toluene solution 42.4 section of a 4 and 4'-thio screw (6-tert-butyl-3-methyl phenol) was added as an antioxidant, and it stirred for 30 minutes. The slurry was extracted, as the container which carried out the desiccation nitrogen purge was connected to the autoclave and the open air was not contacted. To the autoclave after extracting a slurry, the n-hexane 1500 section (tare coalesce moisture content: 0.0032%) which dehydrated in molecular-sieve 4A and set moisture to 9 ppm was taught as a solvent for washing, and was stirred for 30 minutes. This penetrant remover was extracted similarly and it

added to the slurry. The moisture in this slurry was 0.006% to the polymer.

[0056] This slurry was filtered on the wire gauze under desiccation nitrogen-gas-atmosphere mind, the vacuum drying was carried out at 40 degrees C, and the fine-particles-like polymer was obtained. Thus, the presentation (content of each monomeric unit) of the obtained polyether polymer A was 6.8 mol % of 4.2 mol % and allyl-glycidyl-ether (AGE) units of 89.0 mol % and propylene oxide (PO) units of ethylene oxide (EO) units. The result of having measured the moisture content in this polymer, weight average molecular weight, and toluene insoluble is shown in Table 1.

[0057] Polymer A LiTFSI (RICHIUMUJI trifluoro sulfonyl imide) of the one section and the 0.31 sections was dissolved in the tetrahydrofuran of the 20 sections. This solution was moved to the petri dish made from polytetrafluoroethylene, the vacuum drying was carried out at 40 degrees C for 24 hours, and the electrolyte film with a thickness of 100 micrometers was produced. The surface state of this film was very smooth. About this electrolyte film, ionic conductivity measurement and valve flow coefficient measurement were performed. A result is shown in Table 1 and drawing 1.

[0058]

[Table 1]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
	重合体A	重合体B	重合体C	重合体D
停止剤中の水分 (%)	0.0007	0.0007	0.2	0.0039
洗浄溶剤中の水分 (%)	0.0032	0.0032	0.0032	0.0088
スラリー中の水分 (%)	0.008	0.008	0.187	0.017
重合体中の水分 (%)	0.007	0.009	0.188	0.15
重合体のトルエン不溶分 (%)	0.5	0.2	9.7	8.5
重合体の重量平均分子量 ($\times 10^5$)	3.0	3.1	3.4	3.3
フィルム表面状態	平滑	平滑	突起あり	突起あり
イオン伝導度 (S/cm)	5.1×10^{-5}	6.3×10^{-5}	6.1×10^{-5}	5.1×10^{-5}

※水分の値は全て対重合体基準である。

[0059] The nitrogen purge of the proof-pressure glass bottle sealed example 2 was carried out, and the toluene 180 section and the triisobutylaluminum 60 section were taught. The glass bottle was immersed in iced water, and the diethylether 224.2 section was added and stirred after cooling. Next, cooling by iced water, the phosphoric-acid 8.89 section was added and it stirred further. At this time, by the reaction of triisobutylaluminum and a phosphoric acid, since bottle internal pressure rose, depressuring was carried out timely. Next, the formate 8.98 section of 1 and 8-diazabicyclo (5, 4, 0) undecene -7 was added. The obtained reaction mixture carried out the aging reaction within the 60-degree C warm water bath for 1 hour, and obtained the catalyst solution. In this way, the obtained catalyst solution was used and also the fine-particles-like polymer was obtained like the example 1. The polymerization invert ratio was 98.9%. Thus, the presentation (content of each monomeric unit) of the obtained polyether polymer B was 6.8 mol % of 3.2 mol % and allyl-glycidyl-ether (AGE) units of 90 mol % and propylene oxide (PO) units of ethylene oxide (EO) units. The physical-properties measurement result of this polymer is shown in Table 1.

Subsequently, using Polymer B, the electrolyte film was created like the example 1 and observation of a surface state and measurement of an electrical property were performed. A result is shown in Table 1 and drawing 1.

[0060] The water (tare coalesce moisture content: 0.2%) of the 0.85 sections was used as an example of comparison 1 halt agent, and also the fine-particles-like polymer was obtained by the same approach as an example 1. Thus, the physical-properties measurement result of the obtained polyether polymer C is shown in Table 1. Subsequently, when the electrolyte film was created like the example 1 using Polymer C, a projection like a foreign matter was checked in some places. About this electrolyte film, ionic conductivity measurement and valve flow coefficient measurement were performed. A result is shown in Table 1 and drawing 1.

[0061] Ethanol which omits dehydration processing as an example of comparison 2 halt agent (0.2% of moisture) n-hexane which omits dehydration processing for 0.0039% of tare coalesce moisture contents as a solvent for washing (the moisture of 25 ppm) It worked in the atmospheric air of 20 degrees C and humidity 11 g/m3 until it dried using 0.0088% of tare coalesce moisture contents after extracting a slurry from an autoclave after polymerization, and it obtained a polymer, and also the fine-particles-like polymer was obtained by the same approach as an example 1. Thus, the physical-properties measurement result of the obtained polyether polymer D is shown in Table 1.

Subsequently, using Polymer D, the electrolyte film was created like the example 1 and observation of a surface state and measurement of an electrical property were performed. A result is shown in Table 1 and drawing 1.

[0062] According to the process of this invention, a polyether polymer with little moisture and toluene insoluble is obtained so that clearly from Table 1 and drawing 1. Furthermore, if an electrolyte is created using this polymer, a film with a smooth front face will be obtained easily. Moreover, while the obtained electrolyte has good ion conductivity, it turns out that electric stability is very excellent (examples 1 and 2). On the other hand, when the electrolyte was created using the polyether polymer with much moisture and toluene insoluble, the front face was coarse and electric stability fell (examples 1 and 2 of a comparison).

[0063]

[Effect of the Invention] By enforcing this invention approach, a polyether polymer with few moisture and bridge formation objects is obtained stably. This polymer has few bridge formation objects, and since it excels in fabrication nature, a moldings with a smooth front face is obtained easily. Taking advantage of this property, it can be used suitable for closure ingredients, such as rubber covered rolls, such as a rubber covered roll for spinning besides ion conductivity ingredients, such as a solid electrolyte and an antistatic agent, and OA machine dexterous rubber covered roll, and a water swelling water cutoff seal, packing.

[Translation done.]